

Dicke glasartige Sol-Gel-Schichten als Hochtemperatur-Oxidationsschutz für Edelstahl

C. Schelle, K. Endres, M. Mennig, H. Schmidt
Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

EINLEITUNG

Edelstahl wird aufgrund seiner Korrosionsbeständigkeit und seines dekorativen Erscheinungsbildes in zahlreichen Produktbereichen eingesetzt [1]. Allerdings ist die Verwendung von Edelstahl, wenn optische Gebrauchskriterien von Bedeutung sind, auf Temperaturen $< 250^{\circ}\text{C}$ begrenzt. Oberhalb dieser Temperatur setzt eine Oxidation der Edelstahloberfläche ein, die von einer deutlichen Verfärbung begleitet wird. Um Edelstähle auch bei höheren Temperaturen vor oxidativem Angriff und damit vor Verfärbung zu schützen, sind transparente hochtemperaturbeständige Beschichtungsmaterialien erforderlich, die die charakteristische Oberflächenstruktur des Stahls erhalten und das Anlaufen des Stahls bei Temperaturen im Bereich von $> 250^{\circ}\text{C}$ zumindest temporär verhindern. Glasartige Beschichtungen, die über den Sol-Gel Prozeß herstellbar sind, bieten gegenüber organischen Lacken [2,3] die Möglichkeit, transparente temperaturstabile Beschichtungen auf Edelstahl zu erzeugen. Aufgrund der beim Verdichten von glasartigen Sol-Gel Beschichtungen auftretenden Schrumpfung und den daraus resultierenden Spannungen sind konventionelle glasartige Sol-Gel Schichten aufgrund ihres geringen Feststoffgehalts und ihres starren Netzwerks auf eine Schichtdicke von ca. 400 nm beschränkt [4]. Derart dünne Schichten sind sehr empfindlich gegen mechanische Beanspruchung oder dauerhaften chemischen Angriff und bieten keinen dauerhaften Schutz vor Oxidation bei erhöhten Temperaturen.

Ziel der beschriebenen Untersuchungen war die Entwicklung dicker SiO_2 -Beschichtungen, bei denen durch Einbau von SiO_2 -Nanopartikeln der Feststoffgehalt erhöht und durch Verwendung methylsubstituierter Silane ein flexibles Netzwerk erzeugt wird [5,6]. Auf diese Weise sollten, die beim Verdichten der Gelschicht

durch Schrumpfung hervorgerufenen Zugspannungen verringert bzw. relaxiert werden.

EXPERIMENTELLES

Als Substrate wurden Edelstahlbleche (Typ 1.4301) verwendet, die bei 80 °C in einem alkalischen Metallreinigungsbad (Almecco P3) gereinigt wurden. Die SiO₂-Beschichtung wurde über den Sol-Gel Prozeß aus einem Gemisch von Methyltriethoxysilan und Tetraethoxysilan durch basische katalysierte Hydrolyse synthetisiert [5]. Die Beschichtungen wurden über Tauch- oder Sprühverfahren aufgebracht und bei 500 °C für 1 h verdichtet. Die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung wurden durch Gitterschnitt mit Tapetest und Taber Abraser Test (Reibrad CS10 F, 500 g Last, 1000 Zyklen) untersucht. Die Schichtdickenmessungen wurden mit einem Profilometer (Fichier Instruments) durchgeführt und die Ritzhärte wurde mit einem Vickersdiamanten bestimmt. Der Anlaufschutz wurde nach dem Verdichten der Beschichtung (1 h, 500 °C) und nach 1 h bei 600 °C visuell beurteilt.

ERGEBNIS

Nach dem Verdichten bei 500 °C wurden 2 - 4 µm dicke, transparente, glasartige Beschichtungen erhalten. Die Schichten zeigen sowohl im Gitterschnitt- (GT) als auch im Tapetest (TT) eine hervorragende Haftung auf dem Edelstahl (GT/TT 0), was auf die Ausbildung stabiler Me-O-Si-Bindungen zurückzuführen ist. Zur Untersuchung der Anlaufschutzfunktion der SiO₂-Schichten wurden die beschichteten Edelstahlbleche einer Temperaturbehandlung (600°C, 1 h) in oxidierender Atmosphäre unterzogen. Bild 1 zeigt ein mit einer transparenten, glasartigen Beschichtungen halbseitig beschichtetes Edelstahlblech nach 1 h bei 600 °C. Wie aus Bild 1 ersichtlich ist, zeigt die linke beschichtete Seite des Edelstahlbleches den charakteristischen Metallglanz, wohingegen die rechte, unbeschichtete Seite an der Oberfläche vollständig oxidiert ist. Somit konnte gezeigt werden, daß die glasartige Beschichtung das Anlaufen von Edelstahl bei Temperaturen > 250° C verhindert, was durch eine Stabilisierung der Substratoberfläche durch Ausbildung von Eisensilikaten erklärt werden kann [7].

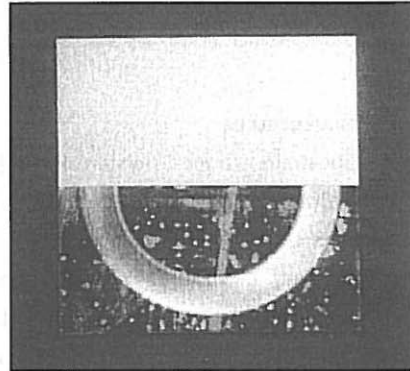
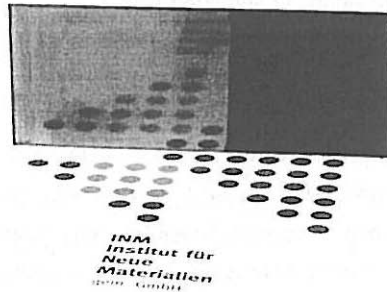


Bild 1: Mit einer transparenten glasartigen Schicht (2 μm) teilbeschichtetes (linke Seite) Edelstahlblech 1.4301 nach Temperaturbehandlung (600°C, 1 h). (Rechte Seite unbeschichtet).

Bild 2: Teilbeschichtetes Edelstahlblech (SiO_2 , 500°C) 1.4301 nach 1000 Zyklen Taber Abrader Test (500 g Last, Rollen CS10 F).

Untersuchungen zur Abriebbeständigkeit der glasartigen Beschichtungen wurden mit Taber Abrader durchgeführt. Das Ergebnis ist in Bild 2 dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, sind auf der unbeschichteten Seite der polierten Edelstahloberfläche nach 1000 Zyklen mit 500 g Last deutliche Abriebspuren auf der durch Oxidation verfärbten Oberfläche sichtbar. Auf der beschichteten Seite dagegen ist weder eine Verfärbung der Oberfläche, noch ein Abrieb feststellbar und der Edelstahl behält seine charakteristische Oberflächenstruktur bei. Der Abrieb auf der beschichteten Seite ist derart gering, daß ein Gewichtsverlust beim Wiegen der Proben nicht festgestellt werden konnte. Die Ritzhärte der beschichteten Edelstahloberfläche wurde unter Verwendung eines Vickersdiamanten bestimmt (Bild 3).

Wie in Bild 3 zu sehen ist, führt die glasartige Beschichtung zu einer Ritzhärte von 6,5 g, während unbeschichteter Edelstahl eine Ritzhärte von ca. 1 g besitzt. Zudem konnte durch Biegeversuche (Biegeradius 1 cm) gezeigt werden, daß eine Verformung der Schichten ohne visuelle Rißbildung möglich ist. Gleichzeitig wird durch die glasartige Schicht eine Planarisierung der Stahloberfläche erreicht, so daß die Rauigkeit z. B. von 2,46 μm auf 150 nm erniedrigt werden kann, was die Reinigung der Edelstahloberfläche deutlich erleichtert.

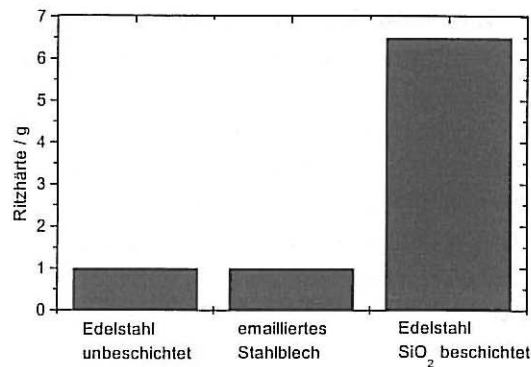


Bild 3: Ergebnisse der Bestimmung der Ritzhärte von unbeschichtetem Edelstahl, emailliertem Stahlblech und mit einer glasartigen SiO₂-Schicht beschichtetem Edelstahl (1.4301).

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß es durch Verwendung nanopartikulärer methylmodifizierter SiO₂-Sole möglich ist, glasartige Schutzschichten auf Edelstahl zu erzeugen. Durch ihren Anlaufschutz eignen sich diese Schichten auch als Grundierung für eine zweite funktionelle Beschichtung. Erste Versuche am INM haben gezeigt, daß das Aufbringen einer zweiten hydrophoben oder farbgebenden Schicht möglich ist. In weiteren Untersuchungen soll der Verdichtungsprozeß optimiert werden, und der Einbau von farbgebenden Kolloiden in die Basisschicht untersucht werden. Desweiteren soll versucht werden, diese Beschichtungsverfahren auf andere Stahlsorten wie Baustahl oder verzinkte Stahlbleche zu übertragen.

Literatur

- [1] R. Ergang und M.B. Rockel; Die Korrosionsbeständigkeit der nichtrostenden Stähle an der Atmosphäre, *Werkstoffe und Korrosion* 1 (1975) 39-41
- [2] M. Guglielmi, Sol-Gel Coatings on Metal, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 8, 443-449 (1997)
- [3] Citizen Watch Co., Ltd., Tokyo; DE 3324935 A1
- [4] C.J. Brinker und G.W. Scherer: *Sol-gel Science* (Academic Press, New York 1990)
- [5] M. Mennig, G. Jonschker und H. Schmidt, *SPIE Vol.* 1758, 125-134, 1992
- [6] M. Mennig, C. Schelle, A. Duran, J. J. Damborenea, M. Guglielmi, G. Brusatin; Sol-Gel 97 Sheffield, accepted for publication in *J. Sol-Gel-Science and Technology*
- [7] H. Schmidt, S. Langenfeld und R. Naß, to be published in *Materials & Design* 1998

72. GLASTECHNISCHE TAGUNG

Münster

vom 25. bis 27. Mai 1998

Kurzreferate
(Poster-Beiträge)



Deutsche
Glastechnische Gesellschaft e.V.